

## Ein Verfahren zur Glättung der Röntgenkleinwinkelstreu- kurven von Partikeln

Von

**Harald Oelschlaeger**

Institut für Physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 3 Abbildungen

### Zusammenfassung

Die Meßpunkte von Röntgenkleinwinkelstreu-  
kurven werden durch eine Linear-  
kombination von Funktionen des Typs  $\sin \pi(b/\Delta h + n)/\pi(b/\Delta h + n)$  approximiert.  
Dazu wird ein Iterationsverfahren verwendet. Es ist möglich, krasse Meßfehler  
automatisch auszuscheiden.

### 1. Problemstellung

Röntgenkleinwinkelstreu-  
kurven werden i. a. punktweise mit Pro-  
portionalzählern registriert. Diese Meßpunkte weichen von der idealen  
Streukurve statistisch ab. Da im Zuge der weiteren Auswertung die  
erste Ableitung der Streukurve bestimmt werden soll, muß man die  
Meßpunkte durch eine Kurve verbinden [1]. Diese Kurve wird i. a.  
den Meßpunkten nicht genau folgen, sondern über kleine Intervalle  
mitteln. Diesen Vorgang bezeichnen wir als Glättung.

Ein objektiver Weg besteht in der Approximation der Meßpunkte  
durch ein vorgegebenes Funktionensystem. Dabei erhebt sich aber die  
Frage, welches Funktionensystem den physikalischen Tatsachen gerecht  
wird. Dafür gibt es neuerdings mehrere brauchbare Ansätze [2, 3].

### 2. Grundlagen

Die Röntgenkleinwinkelstreu-  
kurve  $S(b)$  einer Partikel in einem un-  
endlich verdünnten System hängt mit der Korrelationsfunktion  $H(x)$   
der Partikel durch eine Fouriertransformation zusammen [4–6]:

$$b \cdot S(b) = \text{const} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} x \cdot H(x) \cdot i \exp(-2\pi i b x) dx \quad (1)$$

mit:

$$b = \frac{2 \sin \vartheta}{\lambda} = \frac{m}{a \lambda}.$$

Dabei bedeuten:  $a$  = Abstand Präparat — Registrierebene;  $m$  = Abstand Primärstrahlebene — Detektor;  $2 \vartheta$  = Streuwinkel;  $\lambda$  = Wellenlänge.

Wir folgen nun einem Gedanken von DAMASCHUN [3]. Ist die größte Abmessung der streuenden Partikel gleich  $L$ , so gilt  $x \cdot H(x) = 0$  für  $|x| > L$ . Daraus folgt, daß die Funktion  $S(b)$  bereits durch diskrete äquidistante Punkte im Abstand  $\Delta h = 1/2X$ ,  $|X| \geq |L|$ , vollständig determiniert ist. Aus den Funktionswerten  $S(h_j)$  in diesen Stützpunkten läßt sich  $S(b)$  rekonstruieren.

$$S(b) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} S\left(\frac{n+d}{2X}\right) \frac{\sin \pi(2bX - n - d)}{\pi(2bX - n - d)}. \quad (2)$$

Die Ableitung findet man am besten in [7]. Formel (2) wird durchsichtiger, wenn man sich vor Augen hält, daß die Funktion  $\frac{\sin \pi x}{\pi x}$  1 ist für  $x = 0$  und 0 für  $x \neq 0$ . Die Funktionswerte in den Stützpunkten sind also voneinander unabhängig.  $d$  ist an sich beliebig, wird aber zweckmäßig gleich 0 oder 0,5 gewählt. Da die Streukurve nur auf einer Seite ihres Symmetriezentrums gemessen wird, können dann durch Spiegelung alle  $S(h_j)$  bestimmt werden.

DAMASCHUN hat gezeigt, daß (2) auch für mit unendlich langem homogenem Primärstrahl verschmierte Streukurven gilt [3]. Er schlägt vor, die Streukurve nur in den Stützpunkten zu messen, und zwar möglichst genau.

### 3. Glättung

Wir ziehen eine beliebige Wahl der Meßpunkte vor, einesteils, um bestimmte Teile der Streukurve genauer zu messen, und andernteils, um die Mittelung auf eine möglichst breite Basis zu stellen. Wir verwenden daher eine wesentlich größere Zahl von i. a. nicht äquidistanten Meßpunkten. Dabei tritt das Problem auf, durch diese Punkte eine Kurve vom in (2) angegebenen Typ optimal zu legen. Wir verwenden folgende Bezeichnungen:  $b_i$  = Meßpunkt;  $S(b_i)$  = Meßwert in  $b_i$ ;  $h_j$  = Stützpunkt;  $S(h_j)$  = Funktionswert im Stützpunkt;  $G_i$  = Gewicht des Meßwertes  $S(b_i)$ ; und

$$A_{ij} = \frac{\sin(\pi/\Delta h)(h_j - b_i)}{(\pi/\Delta h)(h_j - b_i)} + \frac{\sin(\pi/\Delta h)(h_j + b_i)}{(\pi/\Delta h)(h_j + b_i)}.$$

Die Form der  $A_{ij}$  rührt von der Symmetrie der Streukurve her. Wir machen nun einen Ansatz nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

$$\sum_{i=1}^M G_i \left[ \left( \sum_j A_{ij} \cdot S(h_j) \right) - S(b_i) \right]^2 = \min ! \quad (3)$$

Die  $S(h_j)$  können als unabhängige Parameter aufgefaßt werden. Wir differenzieren nach  $S(h_j)$  und setzen die rechte Seite Null. Wir erhalten so ein lineares Gleichungssystem für  $S(h_j)$ .

$$\sum_{i=1}^M G_i \cdot A_{ij} \left[ \left( \sum_j A_{ij} \cdot S(h_j) \right) - S(b_i) \right] = 0. \quad (4)$$

$G_i$  kann man willkürlich annehmen oder aus der Fehlerstatistik berechnen. Für  $d = 0$  und  $d = 0,5$  kann man die Indices  $j$  so wählen, daß  $-h_j = h_{-j}$  und  $S(h_j) = S(h_{-j})$ .

#### 4. Lösung des Gleichungssystems

Das Gleichungssystem (4) läßt sich nach Berechnung der Koeffizienten lösen, und zwar

A. nach einem der üblichen Verfahren für lineare Gleichungssysteme oder

B. nach einem Iterationsverfahren.

Wir gehen so vor:

- a) Für  $S(h_j)$  werden beliebige Anfangswerte  $S_0(h_j)$  gewählt.
- b) Daraus werden nach Gl. (2) die  $S_0(b_i)$  berechnet.
- c)  $F_0(b_i) = S(b_i) - S_0(b_i)$ .
- d) Aus den Fehlern  $F_0(b_i)$  wird ein Korrekturglied  $F_0(h_j)$  gewonnen.

$$F_0(h_j) = \frac{\sum_{i=1}^M F_0(b_i) G_i A_{ij}}{\sum_{i=1}^M |G_i A_{ij}|}. \quad (5)$$

- e) Korrektur von  $S_0(h_j)$ :  $S_1(h_j) = S_0(h_j) - k \cdot F_0(h_j)$ .
- f) Ersetzen von  $S_0(h_j)$  in a) durch  $S_1(h_j)$ .

$k$  ist ein Faktor, der zwischen 0 und 2 liegen soll und der die Konvergenz der Iteration stark beeinflußt. Zweckmäßig ist die Wahl von  $k = 1,5$ , um alternierende Konvergenz zu erreichen. Dadurch wird die Abschätzung des Restfehlers zum Abbruch des Iterationsverfahrens erleichtert.

Das Verfahren wurde in FORTRAN IV programmiert und mit der UNIVAC 490 des Rechenzentrums Graz auf mehrere Beispiele angewandt. Die Rechenzeiten lagen i. a. unter 1 min. Dabei hat sich herausgestellt, daß das Resultat kaum davon abhängt, ob  $d = 0$  oder  $d = 0,5$  gewählt wird. Wir verwenden daher in den folgenden Beispielen immer  $d = 0$ .

Das Iterationsverfahren hat einige Vorteile gegenüber dem Verfahren A). Es läßt sich leicht verallgemeinern und variieren, ohne daß mathematische Schwierigkeiten auftreten. So kann man zur Gewinnung des Korrekturgliedes über beliebige Funktionen des Fehlers mitteln. Man kann z. B. erreichen, daß krasse Meßfehler nicht berücksichtigt werden. Dazu verwenden wir eine Fehlerfunktion  $\phi$  folgenden Typs:

$$\begin{aligned} \phi(F) &= F && \text{für } |F| \leq \varphi \\ \phi(F) &= \varphi \operatorname{sign}(F) && \text{für } |F| > \varphi. \end{aligned}$$

Diese Funktion begrenzt den für die Mittelung verwendeten Fehler auf  $\varphi$ . Mathematisch betrachtet ist dieses Vorgehen bedenklich, da sich demonstrieren läßt, daß es u. U. kein eindeutiges Resultat liefert. Allerdings werden solche Fälle in der Praxis nur vorkommen, wenn die Meßpunkte auch mit anderen Methoden nicht auswertbar sind. Voraussetzung ist natürlich eine vernünftige Wahl von  $\varphi$  bzw. seine Berechnung aus der Fehlerstatistik. Wir rechnen in unserem Programm zunächst einige Iterationen mit  $\varphi = \infty$ , um die Konvergenz nicht unnötig zu verlangsamen.

### 5. Beispiele

Das Beispiel in Abb. 1—3 wurde zu Demonstrationszwecken konstruiert und mit verschiedenem  $\Delta h$  und  $\varphi$  geglättet. Es wurden auch

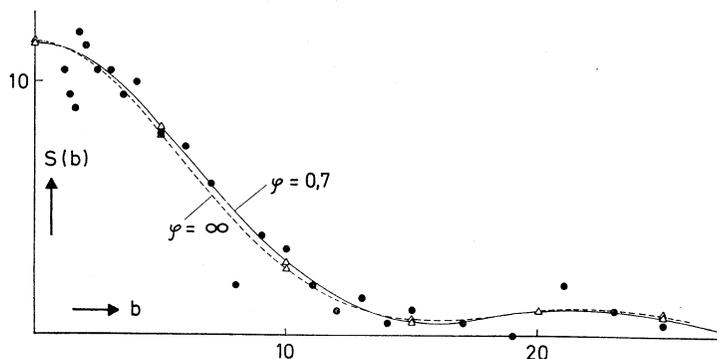


Abb. 1. Glättung eines konstruierten Beispiels mit verschiedenen Glättungsparametern; ● = „Meß“punkte,  $\Delta$  = Stützpunkte;  $d = 0$ ,  $\Delta h = 5,0$ ; strichliert:  $\varphi = \infty$ ; ausgezogen:  $\varphi = 0,7$

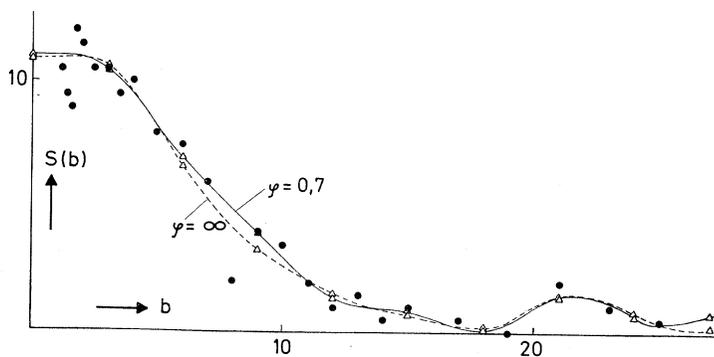


Abb. 2. Glättung eines konstruierten Beispiels mit verschiedenen Glättungsparametern; ● = „Meß“punkte,  $\Delta$  = Stützpunkte;  $d = 0$ ,  $\Delta h = 3,0$ ; strichliert:  $\varphi = \infty$ , ausgezogen:  $\varphi = 0,7$

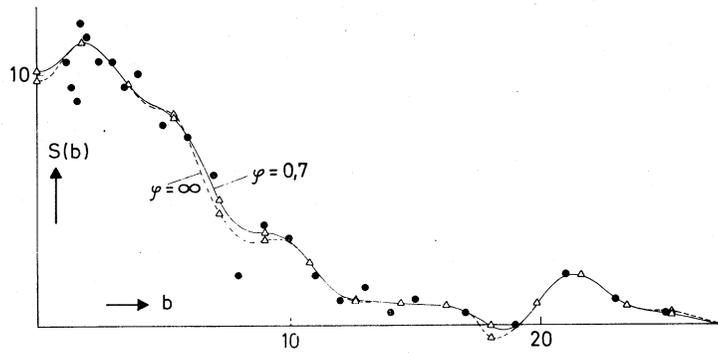


Abb. 3. Glättung eines konstruierten Beispiels mit verschiedenen Glättungsparametern; ● = „Meß“punkte, Δ = Stützpunkte;  $d = 0$ ,  $h = 1,8$ ; strichliert:  $\varphi = \infty$ , ausgezogen:  $\varphi = 0,7$

bereits Meßkurven geglättet, die sich jedoch wegen der kleinen auftretenden Abweichungen nicht für die graphische Darstellung eignen.

Diese Arbeit wurde teilweise finanziert vom United States Department of Agriculture und der Grant PL 480.

#### Literatur

1. O. KRATKY, G. POROD und Z. SKALA, Acta Phys. Austr. **13**, 76 (1960).
2. F. HOSSFELD, Acta Cryst. **A24**, 643 (1968).
3. G. DAMASCHUN, J. J. MÜLLER und H.-V. PÜRSCHEL, Mh. Chem. **99**, 2343 (1968).
4. P. P. DEBYE und A. M. BUECHE, J. Appl. Phys. **20**, 518 (1949).
5. G. POROD, Kolloid-Z. **124**, 83 (1951).
6. A. GUINIER und G. FOURNET, Small Angle Scattering of X-Rays, New York: Wiley, 1955.
7. R. BRACEWELL, The Fourier Transform and Its Applications, McGraw-Hill 1965; unter Sampling.